

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **06-009854**  
 (43) Date of publication of application : **18.01.1994**

(51) Int.CI.

**C08L 59/00**  
**C08K 3/24**  
**C08K 5/09**  
**C08K 5/10**  
**C08K 5/13**  
**C08K 5/3477**  
**C08K 7/08**

(21) Application number : **04-166054**(71) Applicant : **POLYPLASTICS CO**(22) Date of filing : **24.06.1992**(72) Inventor : **KUDO MASAHIRO****(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a polyacetal resin composition excellent in mechanical strength, causing few gate coggings and developing little deposit on molds in its molding, suitable for esp. small-sized or light-gage molded products.

**CONSTITUTION:** The composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a polyacetal resin with (B) 1-70 pts.wt. of surface-treated fibrous titanium dioxide, (C) 0.01-5 pts.wt. of at least one kind compound selected from nitrogen-contg. compounds, alkali metal or alkaline earth metal hydroxides and metal-contg. compounds (i.e. inorganic acid metal salts or metal carboxylates), (D) 0.01-5 pts.wt. of a hindered phenolbased compound, and (E) 0.01-5 pts.wt. of an ester compound from a polyhydric alcohol and fatty acid.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **22.07.1998**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3167179**

[Date of registration] **09.03.2001**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] (A) Polyacetal resin 100 It is (B) to the weight section. The fibrous titanium oxide 1 with which surface preparation was performed – 70 weight sections (C) Nitrogen content compound, The hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, One sort or two sorts or more of compounds 0.01 chosen from the metal content compound which consists of an inorganic-acid salt or carboxylate – 5 weight sections (D) The hindered phenol system compound 0.01 – 5 weight sections (E) The ester compound 0.01 from polyhydric alcohol and a fatty acid – 5 weight sections are blended. The becoming polyacetal resin constituent.

[Claim 2] fibrous titanium oxide (B) Diameters 0.02–0.6 of average fiber mum and 1–20 micrometers of mean fiber length it is — PORISE tar-acid-resin constituent according to claim 1 characterized by an aspect ratio being ten or more.

[Claim 3] Ester compound (E) PORISE tar-acid-resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by being glycerol monostearate, glycerol distearate, glycerol monobehenate, sorbitan monostearate, or sorbitan mono-behenate.

[Claim 4] Mold goods used as precision components of small [ which comes to fabricate the PORISE tar-acid-resin constituent of claim 1–3 given in any 1 term ], or thin meat.

[Claim 5] Mold goods according to claim 4 whose precision components of small or thin meat are wrist watch components, printer components, and electronic desk calculator components.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the mold goods which consist of a constituent which blended with polyacetal resin the fibrous titanium oxide with which surface preparation was performed, and the stabilizer of a specific combination, and this constituent. the polyacetal resin constituent of this invention blends fibrous titanium oxide — a mechanical strength — excelling — in addition — and fiber is detailed, and few, with combination with a specific stabilizer, since there are very few affixes to metal mold, gate plugging is used suitable for the mold goods of small or thin meat.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Acetal resin is used for the recent years very wide range field like common knowledge as typical engineering plastics excellent in chemical property, such as physical characteristics, such as a mechanical property and an electrical property, or chemical resistance, and thermal resistance. However, particulars are further required also of the property as the ingredient with amplification of the field for which polyacetal resin is used. For example, in the field of wrist watch components, a small electrical-and-electric-equipment product, etc., since much more small and thinning of components are considered, reinforcement is more high and the ingredient with the more small size of a bulking agent is called for. In order to meet this demand, the approach of adding inorganic fillers, such as a glass fiber and a potassium titanate fiber, to polyacetal resin conventionally is learned. however — usually — a glass fiber — the diameter of average fiber — 6–13 micrometers mean fiber length — 20–3000 micrometers it is — thick numbers, such as a watch gear, — 10 micrometers large on components — elapsing — it cannot be used — a potassium titanate fiber — the diameter of average fiber — 0.2–2 micrometers mean fiber length — 10–100  $\mu\text{m}$  it is — although it is usable, it is hard to say that there is often a problem of gate plugging and it still crops up enough. On the other hand, titanium oxide needlelike as a bulking agent which replaces the above-mentioned glass fiber and a potassium titanate fiber is developed, and the reinforcement which blended this with various plastics, and the resin constituent excellent in surface glossiness are proposed recently (JP,1-113465,A). However, according to this invention person's etc. examination, it became clear that there was a problem that the polyacetal resin which blended the above-mentioned needlelike titanium oxide has remarkably many amounts of the metal mold affix at the time of shaping, that is, the frequency of a metal mold maintenance becomes high. This problem was the thing of the proper produced in the case of shaping of a polyacetal resin constituent, and since especially the maintenance in the case of small components required time and effort dramatically, it has been the serious failure of a productivity drive and was anxious for the improvement.

## [0003]

[Means for Solving the Problem] blending with polyacetal resin the fibrous titanium oxide with which surface preparation was performed, and the stabilizer of a specific combination, as a result of inquiring wholeheartedly so that this invention person may get the polyacetal resin constituent which canceled these faults — a mechanical strength — good — in addition — and that there is little gate plugging, since there are very few affixes to metal mold, it came to complete a header and this invention for the suitable resin constituent also for shaping of small and light-gage mold goods being obtained. That is, this invention is (A). Polyacetal resin 100 As opposed to the weight section (B) The fibrous titanium oxide 1 with which surface preparation was performed — 70 weight sections (C) Nitrogen content compound, The hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, One sort or two sorts or more of compounds 0.01 chosen from the metal content compound which consists of an inorganic-acid salt or carboxylate — 5 weight sections (D) The hindered phenol system compound 0.01 — 5 weight sections (E) The ester compound 0.01 from polyhydric alcohol and a fatty acid — 5 weight sections are blended. It is related with the mold goods which consist of a becoming polyacetal resin constituent and this constituent.

[0004] Hereafter, the constituent of this invention is explained in detail. Polyacetal resin used by this invention (A) If it carries out, both a polyoxymethylene homopolymer or the polyoxymethylene copolymer which most principal chains become from an oxy-methylene chain a terpolymer, etc. can be used. Especially although there is especially no limit also in polymerization degree, when aiming at small and light-gage mold goods, generally MI is 7g / 10min. It is desirable that it is above.

[0005] Fibrous titanium oxide with which surface preparation was performed to this polyacetal resin in this invention (B) It is blended. In the case of polyacetal resin, it produces decomposition and foaming of resin at the time among a compound of shaping and is not practical if the fibrous titanium oxide which has not carried out surface preparation is blended. The reinforcement effectiveness by the fibrous titanium oxide blended here is greatly influenced by the aspect ratio of fiber, and is deficient in the reinforcement effectiveness in ten or less aspect ratio. Therefore, in this invention, a ten or more-aspect ratio thing is used suitably. moreover, the diameter of average fiber of fibrous titanium oxide — 0.02–0.6 mum and mean fiber length — 1–20 micrometers it is — things are desirable. Moreover, the fill is polyacetal resin 100. It is 1 – 70 weight section to the weight section. It is not deficiently [ in the reinforcement effectiveness ] practical in it being under 1 weight section, and since the thermal stability of a constituent will be reduced while a fluidity falls remarkably if 70 weight sections are exceeded, it is not desirable. 10 – 50 weight section is desirable practical, and 20 – 40 weight section is the most desirable. If the finishing agent given to fibrous titanium oxide in this invention can cover a fiber front face mostly, there is especially no limit on the chemical structure, and all well-known things are usable and it can illustrate various coupling processing agents, such as a silane system, a titanate system, an aluminum system, and a zirconate system. Specifically, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, isopropyl TORISUTE aroyl titanate, JIISOPUROPOKISHI aluminum-ethyl acetate, n-butyl zirconate, etc. are mentioned. In addition, the operability at the time of a compound is dramatically excellent compared with the object which is not granulation, and what granulated these fibrous titanium oxide has it. [ still more desirable ] However, since the maldistribution of fiber may be caused and mechanical physical properties may fall if focusing is too strong, caution is required.

[0006] (C) used by this invention Components are one sort or two sorts or more of compounds chosen from the metal content compound which consists of the hydroxide of a nitrogen content compound, alkali metal, or an alkaline earth metal, an inorganic-acid salt, or carboxylate. With a nitrogen content compound here Independent or the copolymerization polyamide like Nylon 12, Nylon 610, and nylon 6 and 66–610, From a caprolactam to the permutation polyamide which has a methylol radical etc., nylon salt, and composition Or polyamides, such as polyester amide compounded from combination with a caprolactone and a caprolactam Polyaminotriazole and dicarboxylic acid dihydrazide, for example, oxalic acid hydrazide, The heating condensation product compounded by heating from ureas, such as adipic-acid hydrazide and sebacic-acid hydrazide, The nitrogen-containing condensation polymer compounded from a urea and diamines, the urea heating condensation product which heats a urea and is compounded, URASHIRU, cyanoguanidines, a dicyandiamide, guanamine (2, 4-diamino-sym-triazine), A melamine (2, 4, 6-triamino-sym-triazine), N-butyl melamine, N-phenyl melamine, N, and N-diphenyl melamine, N, and N-diaryl melamine, N, N', and N"-triphenyl melamine, N, N', N"-trimethylolmelamine, Benzoguanamine (2, 4-diamino-6-phenyl-sym-triazine), 2, 4-diamino-6-methyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-benzyloxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butoxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-cyclohexyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-chloro-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-mercaptop-sym-triazine, two — four — a diauxy — six — amino — sym — triazine (AMERAIDO) — two — oxy — one — four — six — diamino — sym — triazine (AMERIN) — N — N — ' — N — ' — N — ' — tetracyano — ethylbenzo — guanamine — a melamine — formaldehyde — a condensate — etc. — mentioning — having . Things desirable as a nitrogen content compound are a melamine or a melamine derivative, a melamine-formaldehyde condensate, etc. Next, the metal content compound which consists of the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, an inorganic-acid salt, or carboxylate is explained. As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, etc. can mention the salt of the permutation higher fatty acid with which each salt, such as carbonic acid, phosphoric acid, and a silicic acid, has [ magnesium, calcium, barium, etc. ] substituents, such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid and stearin acid, a premium grade (C12–C32) fatty acid like behenic acid, and a hydroxyl group, as carboxylate as an inorganic-acid salt again etc. as an alkaline earth metal. desirable — calcium, magnesium, the hydroxide of a lithium, a carbonate, and carboxylate — it is carboxylate still more preferably. If desirable metal content carboxylate is illustrated especially, calcium stearate, 12 hydroxy calcium stearate, behenic acid calcium, etc. will be mentioned. These compounds (C) You may use independently, respectively and two or more sorts may be combined. compound (C) in this invention loadings — (A) Polyacetal resin 100 the weight section — receiving — 0.01 – 5 weight section — desirable — 0.03 – 2 weight section — it is chosen in the range of 0.05 – 1 weight section still more preferably. In under the 0.01 weight section, since the inclination for the compound itself [ this ] to deposit on a constituent or a mold-

goods front face will come out if the improvement effect of thermal stability is not demonstrated enough and 5 weight sections are exceeded, these loadings are not desirable.

[0007] This (C) A component is a hindered phenol system compound (D). And ester compound from polyhydric alcohol and a fatty acid (E) It uses together and it is fibrous titanium oxide (B). In order to show the effectiveness which catches the formaldehyde which suppressed decomposition of polyacetal and carried out decomposition generating by being blended with the polyacetal resin to contain, generating of the cracked gas at the time of shaping is suppressed as much as possible, and it is guessed that it is what does not generate most metal-mold affixes.

[0008] Next, hindered phenol system compound used in this invention (D) If it carries out 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol), 1, a 6-hexandiol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Triethylene glycol-screw - [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1, 3, 5-trimethyl-2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy-benzyl) benzene, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3', 5'-G t-butylphenol) propionate, 4 and 4'-butyldenebis - (6-t-butyl-3-methyl phenol), Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, At least one sort of N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronium thinner MAMIDO) or two sorts or more can be used. Also in these, 1, a 6-hexandiol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Triethylene glycol-screw - [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], N, and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronium thinner MAMIDO) is the especially desirable matter. hindered phenol system compound (D) by which addition combination is carried out in this invention an amount — (A) Polyacetal resin 100 the weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section — it is .0.1 — 3 weight section preferably. (D) the effectiveness that it becomes enough when too little [ the addition of a component ] obtains — not having — moreover — case it is excessive — the effectiveness of thermal stability — saturation — reaching — rather — exuding — etc. — it generates and is not desirable.

[0009] Next, ester compound used in this invention (E) It is guided from at least one sort of saturation or the unsaturated fatty acid which has the carbon atom of 12-32, and polyhydric alcohol, such as glycerol, a JIGURISE roll, pentaerythritol, sorbitan, and ethylene glycol. They are the fatty acids which exist in the nature which comes to contain a lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, stearin acid, a nona DESHIRU acid, behenic acid, and this component as a fatty acid used to prepare a fatty-acid-ester compound, or those mixture. It is fatty acid ester guided from the polyhydric alcohol chosen from the fatty acid preferably chosen from a palmitic acid, stearin acid, and behenic acid among these fatty-acid-ester compounds, glycerol, or sorbitan. Instantiation of a desirable fatty-acid-ester compound mentions glycerol monostearate, glycerol distearate, glycerol monobehenate, sorbitan monostearate, and sorbitan mono-behenate. compound (E) in this invention constituent loadings — (A) polyacetal resin — receiving — 0.01 — 5 weight section — it is 0.1 — 2 weight section preferably. When there are few additions, it is deficient in an improvement effect, and since there is much stabilizer \*\*\*\*\* when excessive, it is not desirable.

[0010] Moreover, since a desired property is further given to this invention constituent according to the object, the surfactant of a well-known additive, for example, lubricant, a nucleating additive, a release agent, an antistatic agent, and others or a pigment can be added conventionally. Preparation of this invention constituent is easily prepared by the well-known approach generally used as the conventional resin constituent method of preparation. The resin constituent of this invention is processed into the various mold goods by the general fabricating methods, such as injection molding. It is used suitable for the mold goods especially used as precision components of small or thin meat, wrist watch components, printer components, electronic desk calculator components, etc.

[0011] [Example] Although an example explains this invention below, this invention is not limited to these examples. To examples 1-9, the example 1 of a comparison - 6 polyacetal resin [the Polyplastics make and a trade name "Duracon and M270"], extrusion kneading was carried out with the compounding ratio as shows the fibrous titanium oxide and the various additives with which surface preparation was performed in tables 1 and 2, and the constituent of a pellet type was prepared. Subsequently, the test piece was fabricated using the injection molding machine from the constituent of this pellet type, and the reinforcement shown below was measured. Under the present circumstances, the existence of foaming was evaluated from the condition of a strand of having been injected. In addition, assessment shown below was performed. The constituent which replaced with titanium oxide and blended the constituent using potassium titanate, and the fibrous titanium oxide which has not carried out surface preparation for the comparison, and (C) A nitride and (D) A hindered phenol and (E) The constituent which does not blend any of fatty acid ester they are was prepared and evaluated. A result is shown in tables 1 and 2. In addition, the measurement / assessment approach is as follows.

Tensile strength and a shearing strength test piece were left under the condition of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity for 48 hours, and it measured according to ASTM-D638 (\*\*\*\*) and ASTM-D 732-85 using the testing machine (- tensilon by the cage en tech company), and the specific fixture under the ambient atmosphere.

Pellet 8g of the generating capacity above at the time of melting After carrying out melting stagnation for 5 minutes by 200 \*\*, the load was made to apply and flow out in a melt indexer, uptake of the formaldehyde to generate was carried out, it carried out the quantum, and it expressed as weight (ppm) of the formaldehyde to the resin per unit weight to generate.

Continuous-molding trial injection molding machine; Toshiba IS30EPN (product made from Toshiba Machine Plastics Engineering)

Cylinder temperature; 200 \*\* injection pressure ; 750kg/cm<sup>2</sup> injection time amount ; 4-second cooldown delay ; 3-second die temperature ; 30-degrees C The above-mentioned process condition estimated the amount of the affix on the front face of metal mold by visual observation after continuous-molding (24 hours) implementation of the mold goods of a specific configuration in five steps.

A [...] E in which many affixes are accepted / ... An affix is accepted very so much. ] ... B in which an affix is hardly accepted ... C in which an affix is accepted slightly ... D in which an affix is accepted for a while [0012]  
[A table 1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) ウィスカーアイソトローフィルム	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
表面粗さ (μm)	8	12	8	8	8	8	8	8	8	8
表面処理剤	B1	B1	B2	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
(重量部)	25	25	25	45	25	25	25	25	25	25
(C) 塩素化合物 (重量部)	C1	C1	C1	C1	C2	C1	C1	C1	C1	C1
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(D) ヒンダードフェノール系化合物 (重量部)	D1	D1	D1	D1	D1	D2	D1	D1	D1	D1
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(E) エステル化合物 (重量部)	E1	E1	E1	E1	E1	E2	E1	E1	E1	E1
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6
物性	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	830	880	820	1050	840	830	825	820	820
	剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	590	625	580	730	600	595	590	580	590
性成形性	成形時の発泡	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	連続成形試験	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	発生ガス量 (ppm)	100	70	105	120	95	95	120	60	70

[0013]  
[A table 2]

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
(B) ウィスカ 組	(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)	100	100	100	100	100	100
	平均繊維径 (μm)	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
	平均繊維長 (μm)	15	15	8	8	8	8
	表面処理剤 (重量部)	B1	B1	B1	B1	B1	無処理
(C) 塗装化合物 成							
	(D) ヒンダードワ ノール系化合物	C1 (重量部)	C1 0.2	C1 0.2	C1 -0.2	C1 0.2	C1 0.2
	(E) エステル化合物	D1 (重量部)	D1 0.4	D1 0.4	D1 -0.4	D1 0.4	D1 0.4
物 性 特	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	900	1100	835	835	835	-
	剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	550	680	590	570	580	-
	成形時の発泡	なし	なし	なし	なし	なし	発泡
	連続成形試験	D	E	D	D	C	成形不能
性	発生ガス量 (ppm)	280	510	200	175	180	-

[0014] The notation in a table shows the following.

B. Finishing agent B1:N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane B-2:3-glycidoxypropyltrimetoxysilane  
 C. (Component C) C1:melamine C 2:Calcium stearate D. Hindered phenol system compound D1:  
 Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]  
 D2:Triethylene glycol-screw-[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate]  
 E. Fatty-acid-ester compound E 1:glycerol monostearate E2:sorbitan monostearate

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9854

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 59/00	LML	8215-4 J		
C 08 K 3/24				
5/09				
5/10				
5/13				

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-166054

(22)出願日 平成4年(1992)6月24日

(71)出願人 390006323

ボリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 工藤 正裕

静岡県庵原郡富士川町木島263-4

(74)代理人 弁理士 古谷 銀 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】機械的強度に優れ、成形に際してのゲート詰まり、金型への付着物が非常に少なく、特に小型あるいは薄肉の成形品に好適に用いられるポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【構成】(A) ポリアセタール樹脂100重量部に対し、  
(B) 表面処理の施された纖維状酸化チタン1~70重量部  
(C) 硝素含有化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩もしくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた1種または2種以上の化合物0.01~5重量部  
(D) ヒンダードフェノール系化合物0.01~5重量部  
(E) 多価アルコールと脂肪酸からのエステル化合物0.01~5重量部  
を配合してなるポリアセタール樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂100重量部に対し、  
 (B) 表面処理の施された繊維状酸化チタン1～70重量部  
 (C) 窒素含有化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩もしくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた1種または2種以上の化合物0.01～5重量部  
 (D) ヒンダードフェノール系化合物0.01～5重量部  
 (E) 多価アルコールと脂肪酸からのエステル化合物0.01～5重量部

を配合してなるポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】繊維状酸化チタン(B)が、平均繊維径0.02～0.6μm、平均繊維長1～20μmであり、アスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】エステル化合物(E)が、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノベヘネート、ソルビタンモノステアレート又はソルビタンモノベヘネートであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】請求項1～3の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物を成形してなる小型あるいは薄肉の精密部品として使用される成形品。

【請求項5】小型あるいは薄肉の精密部品が腕時計部品、プリンター部品、卓上電子計算機部品である請求項4記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアセタール樹脂に、表面処理の施された繊維状酸化チタンと特定の組み合わせの安定剤を配合した組成物、およびかかる組成物よりなる成形品に関する。本発明のポリアセタール樹脂組成物は、繊維状酸化チタンを配合することにより機械的強度に優れ、なつかつ繊維が微細でゲート詰まりが少なく、また特定の安定剤との組み合わせにより金型への付着物が非常に少ないため、小型あるいは薄肉の成形品に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】周知の如くアセタール樹脂は、機械的性質、電気特性等の物理的特性、あるいは耐薬品性、耐熱性等の化学的特性が優れた代表的なエンジニアリングプラスチックとして、近年極めて広範囲な分野に利用されている。しかしポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大にともない、その材料としての性質にも、更に特殊性が要求されるようになっている。例えば、腕時計部品、小型電気・電子機器製品等の分野においては、部品の一層の小型・薄肉化が検討されているため、より強度が高く、より充填剤のサイズの小さい材料が求められている。この要求に応える

ため、従来よりポリアセタール樹脂に対してガラス繊維、チタン酸カリウム繊維等の無機フィラーを添加する方法が知られている。しかし、通常、ガラス繊維は平均繊維径が6～13μm、平均繊維長が20～3000μmであって、ウォッヂギア等の肉厚数十μmの部品には大きすぎて使用できず、チタン酸カリウム繊維は平均繊維径が0.2～2μm、平均繊維長が10～100μmであって使用可能ではあるものの、ゲート詰まりの問題がしばしばあり未だ十分であるとは言い難い。一方、最近、上記ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維に代わる充填剤として針状の酸化チタンが開発され、これを各種プラスチックスに配合した強度、表面光沢性に優れた樹脂組成物が提案されている(特開平1-113465号公報)。しかしながら、本発明者等の検討によれば、上記針状酸化チタンを配合したポリアセタール樹脂は、成形時の金型付着物の量が著しく多く、つまり金型メンテナンスの頻度が高くなるという問題があることが判明した。この問題はポリアセタール樹脂組成物の成形の際に生ずる固有のものであり、特に小型部品の場合のメンテナンスは非常に手間がかかるため、生産性向上の大きな障害となっており、改善が切望されていた。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者はこれらの欠点を解消したポリアセタール樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂に、表面処理の施された繊維状酸化チタンと特定の組み合わせの安定剤を配合することにより機械的強度が良好で、なつかつゲート詰まりが少なく、また金型への付着物が非常に少ないため小型・薄肉成形品の成形にも好適な樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) ポリアセタール樹脂100重量部に対し、  
 (B) 表面処理の施された繊維状酸化チタン1～70重量部  
 (C) 窒素含有化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩もしくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた1種または2種以上の化合物0.01～5重量部  
 (D) ヒンダードフェノール系化合物0.01～5重量部  
 (E) 多価アルコールと脂肪酸からのエステル化合物0.01～5重量部

を配合してなるポリアセタール樹脂組成物、およびかかる組成物よりなる成形品に関する。

【0004】以下、本発明の構成成分について詳しく説明する。本発明で用いられるポリアセタール樹脂(A)としては、ポリオキシメチレンホモポリマー、または主鎖の大部分がオキシメチレン連鎖よりなるポリオキシメチレンコポリマー、ターポリマー等の何れをも使用することができる。重合度にも特に制限はないが、特に小型・薄肉成形品を目的とする場合、一般にM<sub>1</sub>が7a/10min以上であることが望ましい。

【0005】本発明においては、かかるポリアセタール樹脂に、表面処理の施された纖維状酸化チタン(B)が配合される。表面処理していない纖維状酸化チタンを配合すると、ポリアセタール樹脂の場合、コンパウンド中及び成形時に樹脂の分解・発泡を生じ実用的ではない。ここで配合される纖維状酸化チタンによる補強効果は纖維のアスペクト比に大きく影響され、アスペクト比10以下では補強効果に乏しい。よって本発明ではアスペクト比10以上のものが好適に使用される。又、纖維状酸化チタンの平均纖維径は0.02~0.6 μm、平均纖維長は1~20 μm であることが好ましい。又、その充填量はポリアセタール樹脂100重量部に対して1~70重量部である。1重量部未満であると補強効果に乏しく実用的でなく、70重量部を越えると流動性が著しく低下するとともに組成物の熱安定性を低下させるので好ましくない。実用的には10~50重量部が好ましく、20~40重量部が最も好ましい。本発明において纖維状酸化チタンに施される表面処理剤は、纖維表面をほぼ覆うことができるのならば特に化学構造上の制限はなく、公知の全てのものが使用可能であり、シラン系、チタネット系、アルミニウム系、ジルコネット系等の各種カップリング処理剤が例示できる。具体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリリストアロイルチタネット、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネット等が挙げられる。尚、これらの纖維状酸化チタンを顆粒化したものは、コンパウンド時の操作性が、顆粒でない物に比べ非常に優れしており、更に好ましい。しかし集束が強すぎると纖維の分散不良を招き、機械的物性が下がる場合があるので注意が必要である。

【0006】本発明で用いられる(C)成分は、窒素含有化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩もしくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた1種または2種以上の化合物である。ここで窒素含有化合物とは、ナイロン12、ナイロン6·10、ナイロン6·66·610の如き単独または共重合ポリアミド、メチロール基等を有する置換ポリアミド、ナイロン塩、カブロラクタムとから合成、またはカブロラクトン、カブロラクタムとの組み合わせから合成されるポリエステルアミド等のポリアミド類、ポリアミノトリアゾール、ジカルボン酸ジヒドラジド、例えば、シュウ酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等、尿素から加熱により合成される加熱縮合体、尿素及びジアミン類とから合成される含窒素縮合重合体、尿素を加熱して合成される尿素加熱縮合体、ウラシール類、シアノグアニジン類、ジシアンジアミド、グアナミン(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニル

メラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N''-トリフェニルメラミン、N,N',N''-トリメチロールメラミン、ベンジグアナミン(2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシリ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカブト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アメライド)、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン(アメリン)、N,N',N',N'-テトラシアノエチルベンジグアナミン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。窒素含有化合物として好ましいものは、メラミンまたはメラミン誘導体、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物等である。次にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩もしくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物について説明する。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム等が、又、無機酸塩としては炭酸、磷酸、ケイ酸などそれぞれの塩が、カルボン酸塩としてはシュウ酸、マロン酸、コハク酸及びステアリン酸、ベヘニン酸の如き高級( $C_{12}$ ~ $C_{18}$ )脂肪酸及び水酸基等の置換基を有する置換高級脂肪酸の塩等を挙げができる。好ましくはカルシウム、マグネシウム、リチウムの水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、更に好ましくはカルボン酸塩である。特に好ましい金属含有カルボン酸塩を例示するとステアリン酸カルシウム、12ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸カルシウム等が挙げられる。これらの化合物(C)は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。本発明における化合物(C)の配合量は、(A)ポリアセタール樹脂100重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.03~2重量部、更に好ましくは0.05~1重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.01重量部未満では熱安定性の改善効果が十分発揮されないし、5重量部を越えると該化合物自身が組成物あるいは成形品表面に析出する傾向がでてくるので好ましくない。

【0007】かかる(C)成分は、ヒンダードフェノール系化合物(D)および多価アルコールと脂肪酸からのエステル化合物(E)と併用して、纖維状酸化チタン(B)を含有するポリアセタール樹脂に配合されることにより、ポリアセタールの分解を抑え、又、分解発生したホルムアルデヒドを捕捉する効果を示すため、成形時の分解ガスの発生が極力抑えられ、金型付着物を殆ど発生させないものと推測される。

【0008】次に本発明において使用されるヒンダードフェノール系化合物(D)としては、2,2'-メチレンビス

(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、4,4'-ブチリデン-ビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、ジステアリル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)の少なくとも1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)は特に好ましい物質である。本発明において添加配合されるヒンダードフェノール系化合物(D)の量は、(A)ポリアセタール樹脂10重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。(D)成分の添加量が、過小の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ浸出し等が生じ好ましくない。

【0.009】次に、本発明において使用されるエステル化合物(E)とは12~32の炭素原子を有する少なくとも1種の飽和または不飽和脂肪酸とグリセロール、ジグリセロール、ペンタエリトリット、ソルビタン、エチレングリコール等の多価アルコールとから誘導されたものである。脂肪酸エステル化合物を調製するのに使う脂肪酸としてはラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、ベヘニン酸及びかかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸又はそれらの混合物である。これらの脂肪酸エステル化合物の内、好ましくはバルミチン酸、ステアリン酸及びベヘニン酸から選ばれた脂肪酸とグリセロール又はソルビタンから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルである。好ましい脂肪酸エステル化合物を例示するとグリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノベヘネ-

ト、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネートが挙げられる。本発明組成物における化合物(E)の配合量は、(A)ポリアセタール樹脂に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。添加量が少ない場合、改善効果に乏しく、過大の場合は安定剤浸出しが多いため好ましくない。

【0.010】又、本発明組成物には更にその目的に応じて、所望の特性を付与するため従来公知の添加物、例えば滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤その他の界面活性剤、あるいは顔料等を添加することができる。本発明組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として、一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。本発明の樹脂組成物は、射出成形等の一般的な成形法による各種成形品に加工される。特に小型あるいは薄肉の精密部品として使用される成形品、腕時計部品、プリンター部品、卓上電子計算機部品等に好適に用いられる。

【0.011】  
【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1~9、比較例1~6

ポリアセタール樹脂〔ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン・M270」〕に、表面処理の施された繊維状酸化チタンおよび各種添加剤を表1、2に示すような配合比で押出混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、以下に示す強度を測定した。この際、射出されたストランドの状態から発泡の有無を評価した。その他、以下に示す評価を行った。比較のため、酸化チタンに代えチタン酸カリウムを用いた組成物、表面処理していない繊維状酸化チタンを配合した組成物、および(C)窒素化合物、(D)ヒンダードフェノール、(E)脂肪酸エステルの何れかを配合しない組成物を調製し、評価した。結果を表1、2に示す。尚、測定・評価方法は次の通りである。

#### 引張強度及び剪断強度

試験片を温度23°C、湿度50%の条件下に48時間放置し、その雰囲気下で試験機(オリエンテック社製・テンション)と特定の治具を用いて、ASTM-D638(引張)とASTM-D732-85に準じて測定した。

溶融時の発生ガス量

上記のペレット8gをメルトイインデクサー内に、200°Cで5分間溶融滞留させた後、荷重をかけて流出させ、発生するホルムアルデヒドを捕集して定量し、単位重量当たりの樹脂に対する発生するホルムアルデヒドの重量(ppm)として表した。

#### 連続成形試験

射出成形機: 東芝IS30EPN(東芝機械プラスチックエンジニアリング(株)製)  
シリンドー温度: 200°C  
射出圧力: 750kg/cm<sup>2</sup>

射出時間 : 4秒  
 冷却時間 : 3秒  
 金型温度 : 30°C

上記成形条件にて、特定形状の成形品の連続成形（24時間）実施後、金型表面の付着物の量を目視観察にて5段階で評価した。

A . . . 付着物が殆ど認められない

\* B . . . 付着物が僅かに認められる

C . . . 付着物が少し認められる

D . . . 付着物が多く認められる

E . . . 付着物が極めて多量に認められる

【0012】

【表1】

\*

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) ヴィスカーアイシング										
塗類	酸化カドミウム	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	8	12	8	8	8	8	8	8	8	8
平均粒長 ( $\mu\text{m}$ )	B1	B1	B2	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
表面処理剤										
(重量部)	25	25	25	45	25	25	25	25	25	25
(C) 塩素化合物	記号	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
(重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(D) ヒンダードフェノール系化合物	記号	D1	D1	D1	D1	D2	D1	D1	D1	D1
(重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(E) エステル化合物	記号	E1	E1	E1	E1	E1	E2	E1	E1	E1
(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性	引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	830	880	820	1050	840	830	825	820	820
	剪断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	590	625	580	730	600	595	590	590	590
成形性	成形時の発泡	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	連続形試験	A	A	A	B	A	A	A	A	A
性	発生ガス量 (ppm)	100	70	105	120	95	95	120	60	70

【0013】

【表2】

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)		100	100	100	100	100	100
(B) ウィスカー	種類	カバ酸カルム カバ酸カルム	カバ酸カルム 酸化チタン	酸化チタン 酸化チタン	酸化チタン 酸化チタン	酸化チタン 酸化チタン	酸化チタン 酸化チタン
組成	平均繊維径 (μm)	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
	平均繊維長 (μm)	15	15	8	8	8	8
	表面処理剤	B1	B1	B1	B1	B1	無処理
	(重量部)	25	45	25	25	25	25
(C) 硝素化合物	記号	C1	C1	—	C1	C1	C1
	(重量部)	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2
(D) ヒンダードフェノール系化合物	記号	B1	D1	D1	—	D1	D1
	(重量部)	0.4	0.4	0.4	—	0.4	0.4
(E) エステル化合物	記号	E1	E1	E1	E1	—	E1
	(重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
特性	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	900	1100	885	830	885	—
	剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	550	680	590	570	580	—
	成形時の発泡	なし	なし	なし	なし	なし	発泡
成形性	連続成形試験	D	E	D	D	C	成形不能
	発生ガス量 (ppm)	280	510	200	175	180	—

〔0014〕表中の記号は次のものを示す。

B. 表面処理剤

B1: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

B2: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

C. 成分(C)

C1: メラミン

C2: ステアリン酸カルシウム

D. ヒンダードフェノール系化合物

D1: ベンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]D2: トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

E. 脂肪酸エステル化合物

E1: グリセリンモノステアレート

E2: ソルビタンモノステアレート

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>5</sup>  
C 0 8 K 5/3477  
7/08

識別記号 庁内整理番号 F 1

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**